

Расчеты предсказывают, что искажение кристаллической решетки в примесных центрах  $R^{3+}$  в основном локализовано в пределах двух координационных сфер. Замещение иттрия ионом  $R^{3+}$  ( $R = La - Ho$ ) приводит к расширению 1-2 координационных сфер в пределах 0.1 Å и снижается от лантана к гольмию (изменение длин связей с лигандами составляет менее 5%). При замещении иттрия изовалентным ионом эрбия искажение практически отсутствует. В случае замещения ионом  $R^{3+}$  ( $R = Tm - Lu$ ), расчеты предсказывают сжатие первых двух координационных сфер в пределах 0.02 Å, увеличивающееся от тулия к лютецию.

Результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных и предсказания свойств лазерных материалов  $YAG:R^{3+}$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.9534.2017/БЧ), Российского научного фонда (проект № 16-33-00437\_мол\_а) и стипендии УрФУ за достижения в научной деятельности.

Список публикаций:

[1] M. Kienel, et al., *Opt. Lett.* 39, 3278 (2014).

[2] R. Dovesi, et al., *Int. J. Quantum Chem.* 114, 1287 (2014).

## Исследование спектра высокого разрешения молекулы $^{32}S^{16}O^{18}O$ в диапазоне 1550 – 1950 $cm^{-1}$

Чжан Фанцэ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Улеников Олег Николаевич, д.ф.-м.н.

[1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

Диоксид серы – одно из важнейших химических соединений, которое используется в научных исследованиях в таких областях как химия, астрофизика, лазерная физика и т.д. Исследование спектров высокого разрешения диоксида серы имеет важное значение для планетологии, в частности, физики и химии атмосферы Венеры, где содержание двуокиси серы в миллионы раз выше, чем в земной атмосфере [1]. Как следствие, в течение многих лет проводятся спектроскопические исследования данной молекулы в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях.

В данном исследовании экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS120HR при температуре 298.15 К с разрешением между 0,0034  $cm^{-1}$  (в 1500  $cm^{-1}$ ) и 0.0040  $cm^{-1}$  (в 2000  $cm^{-1}$ ) при разных давлениях и эффективных длинах оптического пути 5 Па, 450 Па и 4 метра, 24 метра. Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр в диапазоне 1550 – 1950  $cm^{-1}$  показан на рис. 1.

Молекула  $^{32}S^{16}O^{18}O$  является молекулой типа асимметричного волчка с величиной параметра асимметрии  $k = (2B - A - C)/(A - C) \cong -0.945$ , и группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии  $C_s$  [2]. Правила отбора в данной молекуле:  $\Delta J = 0, \pm 1$  и  $\Delta K_a = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ,  $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$  для любой полосы  $^{32}S^{16}O^{18}O$ .

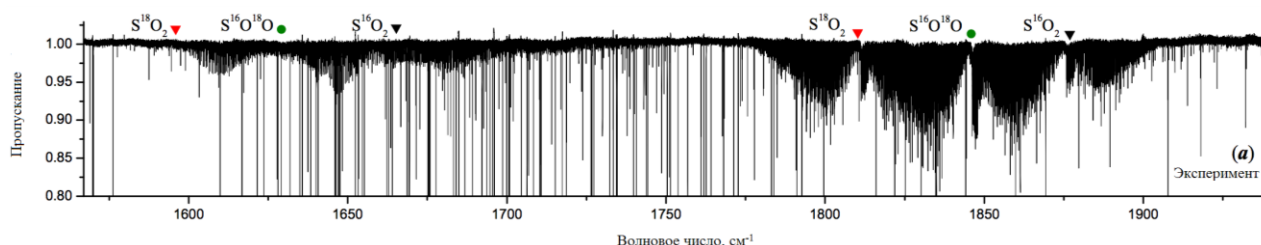


рис.1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы  $^{32}S^{16}O^{18}O$  в диапазоне 1550 – 1950  $cm^{-1}$

Для анализа экспериментальных данных была использована модель эффективного гамильтониана, который учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [3]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v, \tilde{v}} \quad (1)$$

Диагональные блоки гамильтониана в данном выражении, описывающие вращательную структуру невозмущённых колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [4]:

$$\begin{aligned}
H^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
& + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4]_+ \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + \dots
\end{aligned} \quad (2)$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ;  $[A, B]_+ = AB + BA$ ;  $E$  – центр полосы;  $A^v, B^v, C^v$  – эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями ( $v$ );  $\Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v$  – параметры центробежного искажения различного порядка.

Недиагональный блок описывает резонансные взаимодействия между колебательными состояниями  $v_1 + v_2$  и  $v_2 + v_3$  и имеет вид

$$H^{12} = H_F^{12} + H_{Cy}^{12}. \quad (3)$$

Два оператора в правой стороне описывают резонансные взаимодействия типа Ферми и Кориолиса

$$H_F^{12} = {}^{12}F_0 + {}^{12}F_K J_z^2 + {}^{12}F_J J^2 + \dots + {}^{12}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \dots \quad (4)$$

$$H_{Cy}^{12} = iJ_x H_{12}^{(1)} + H_{12}^{(1)} iJ_x + [J_y, J_z]_+ H_{12}^{(2)} + H_{12}^{(2)} [J_y, J_z]_+ + \dots \quad (5)$$

где

$$H_{12}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{12}C^i + {}^{12}C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} {}^{12}C_J^i J^2 + {}^{12}C_{KK}^i J_z^4 + {}^{12}C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} {}^{12}C_{JJ}^i J^4 + \dots \quad (6)$$

В данной работе выполнен теоретический анализ впервые зарегистрированных спектров высокого разрешения молекула  $^{32}S^{16}O^{18}O$  в спектральном диапазоне  $1550 - 1950 \text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы  $v_1 + v_2$  и  $v_2 + v_3$ . Было проинтерпретировано около 1050 и 1570 переходов полос  $v_1 + v_2$  и  $v_2 + v_3$ , с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{\max.} / K_a^{\max.}$ , равными 64/16 и 58/19, соответственно. В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены параметры эффективного гамильтониана, который учитывает резонансные взаимодействия между исследуемыми полосами. В результате анализа набор из 16 спектроскопических параметров получен из «подгонки» со среднеквадратичным отклонением  $d_{rms} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Список публикаций:

- [1] E. Marcq, J.-L. Betraux, F. Montmessin, D. Belyaev // *Nat Geosci.* 2013. № 6. С.25–28.
- [2] Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. // *Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул.* Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990, Ч. 1, 248 с.
- [3] Макушкин Ю.С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. // *Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул.* Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990, Ч. 2, 234 с.
- [4] Watson J. K. G. // *Mol. Phys.* 1968. V 15. P 479.